

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11148080
PUBLICATION DATE : 02-06-99

APPLICATION DATE : 18-11-97
APPLICATION NUMBER : 09317427

APPLICANT : DAINIPPON INK & CHEM INC;

INVENTOR : HASHIMOTO YUTAKA;

INT.CL. : C09K 19/54 C09K 19/38 G02B 5/30
G02F 1/13 G02F 1/1335

TITLE : POLYMERIZABLE LIQUID CRYSTAL
COMPOSITION AND OPTICAL ISOMER
COMPRISING THE SAME
COMPOSITION



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition capable of forming an optical isomer excellent in surface smoothness and reduced in unevenness of an interference color by photopolymerization and useful as an optical element such as an optical compensating plate or a polarizing prism by including a leveling agent in a polymerizable liquid crystal.

SOLUTION: This composition contains (A) a polymerizable liquid crystal such as a compound represented by the formula [X is H or CH₃; rings A, B and C are each 1,4-phenylene, 2,5-pyridylene, etc.; Y¹ and Y² are each a single bond; CH₂CH₂ or the like; Y³ is a single bond, COO or the like; R is H, a halogen or the like; (n) is 0 or 1] and (B) a leveling agent [e.g. a fluorine-based copolymer obtained from a polymerizable composition containing (B₁) a fluorinated alkyl-containing (meth)acrylate and (B₂) a silicone chain-containing ethylenically unsaturated monomer and, as necessary, (B₃) a polyoxyalkylene group-containing (meth)acrylate].

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-148080

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月2日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	F I
C 0 9 K 19/54		C 0 9 K 19/54 Z
19/38		19/38
G 0 2 B 5/30		G 0 2 B 5/30
G 0 2 F 1/13	5 0 0	G 0 2 F 1/13 5 0 0
1/1335		1/1335
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 26 頁)		

(21) 出願番号	特願平9-317427	(71) 出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22) 出願日	平成9年(1997)11月18日	(72) 発明者	小尾 直紀 東京都世田谷区成城5-6-11
		(72) 発明者	高橋 勝治 千葉県佐倉市染井野5-21-2
		(72) 発明者	田中 一義 大阪府泉大津市条南町4-17-205
		(72) 発明者	橋本 豊 大阪府堺市桃山台4-21-4-208
		(74) 代理人	弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 重合性液晶組成物及び該組成物からなる光学異方体

(57) 【要約】

【解決手段】 重合性液晶及びレベリング剤を含有する重合性液晶組成物。レベリング剤が、フッ素化アルキル基を有する(メタ)・アクリレート単量体(A)及びシリコーン鎖を有するエチレン性不飽和単量体(B)を含有する重合性組成物からなるフッ素系共重合体である上記重合性液晶組成物。

【効果】 本発明の重合性液晶組成物は、基板上に塗布する際のレベリング性が良く、結果として、塗布後の光重合によって得られる光学異方体の表面平滑性を向上させ、干渉色のむらを低減させることができる。従って、本発明の重合性液晶組成物は、液晶表示素子の光学補償板や、偏光プリズム等の光学素子として用いられる光学異方体の材料として非常に有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合性液晶及びレベリング剤を含有することを特徴とする重合性液晶組成物。

【請求項2】 レベリング剤がフッ素化アルキル基を有する(メタ)アクリレート単量体(A)及びシリコン鎖を有するエチレン性不飽和単量体(B)を含有する重合性組成物からなるフッ素系共重合体である請求項1記載の重合性液晶組成物。

【請求項3】 レベリング剤がフッ素化アルキル基を有する(メタ)アクリレート単量体(A)、シリコン鎖を有するエチレン性不飽和単量体(B)及びポリオキシアルキレン基を有する(メタ)アクリレート単量体

(C)を含有する重合性組成物からなるフッ素系共重合体である請求項1記載の重合性液晶組成物。

【請求項4】 レベリング剤がフッ素化アルキル基を有する(メタ)アクリレート単量体(A)、シリコン鎖を有するエチレン性不飽和単量体(B)及び共重合モノマーとして側鎖に炭素原子数6以上のアルキル基を有する(メタ)アクリレート単量体(D)を含有する重合性組成物からなるフッ素系共重合体である請求項1記載の重合性液晶組成物。

【請求項5】 レベリング剤がフッ素化アルキル基を有する(メタ)アクリレート単量体(A)、シリコン鎖を有するエチレン性不飽和単量体(B)、ポリオキシアルキレン基を有する(メタ)アクリレート単量体(C)及び共重合モノマーとして側鎖に炭素原子数6以上のアルキル基を有する(メタ)アクリレート単量体(D)を含有する重合性組成物からなるフッ素系共重合体である請求項1記載の重合性液晶組成物。

【請求項6】 重合性液晶が重合性低分子棒状液晶から構成される請求項1～5のいずれかに記載の重合性液晶組成物。

【請求項7】 重合性低分子棒状液晶が、1分子中に少なくとも2つの6員環を有する液晶性骨格と、1分子中に1つのアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを含有する請求項6記載の重合性液晶組成物。

【請求項8】 アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルが、一般式(1)

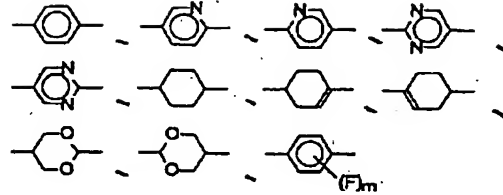
【化1】



(式中、Xは水素原子又はメチル基を表わし、6員環A、B及びCはそれぞれ独立的に、

【化2】

2



を表わし、nは0又は1の整数を表わし、mは1から4の整数を表わし、Y¹及びY²はそれぞれ独立的に、単結合、-CH₂CH₂-, -CH₂O-, -OCH₂-, -COO-, -OCO-, -C≡C-, -CH=CH-, -CF=CF-, -(CH₂)₄-, -CH₂CH₂CH₂O-, -OCH₂CH₂CH₂-, -CH₂=CHCH₂CH₂-又は-CH₂CH₂CH=CH-を表わし、Y³は単結合、-COO-, -OCO-を表わし、Rは水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素原子数1～20のアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基又はアルケニルオキシ基を表わす。)で表わされる化合物である請求項7記載の重合性液晶組成物。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかに記載の重合性液晶組成物からなる光学異方体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶ディスプレイの光学補償板、偏光プリズム、光学フィルター等として利用される新規な重合性液晶組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】TN(ツイステッド・ネマチック)型やSTN(スーパー・ツイステッド・ネマチック)型に代表されるディスプレイ素子等の液晶分子の可逆的運動を利用した表示媒体以外に、液晶は、その配向性と屈折率、誘電率、磁化率等の物理的性質の異方性を利用して、位相差板、偏光板、光偏光プリズム、各種光フィルター等の光学異方体への応用が検討されている。

【0003】液晶物質を構成材料とする光学異方体では、安定で均一な光学特性を得るために、液晶状態における液晶分子の均一な配向状態構造を半永久的に固定化する必要がある。

【0004】液晶状態における液晶分子の均一な配向状態構造を半永久的に固定化する方法としては、例えば、重合性官能基を有する液晶性化合物又はこのような化合物を含有する重合性液晶組成物を、液晶状態で均一に配向させた後、液晶状態を保持したまま紫外線等のエネルギー線を照射することによって光重合させて、均一な配向状態を半永久的に固定化する方法が既に知られている。

【0005】しかしながら、この固定化方法においては、用いる重合性液晶化合物あるいは重合性液晶組成物の液晶相の温度範囲が比較的高いので、エネルギー線による光重合だけではなく、意図しない熱重合も誘起されて、液晶分子の均一な配向状態が失われ、所望する配向

状態とは異なる不均一な配向状態が固定化されてしまう、という問題点があった。

【0006】このような問題点を解決するために、特開平8-3111号公報には、室温において液晶性を有する重合性液晶組成物を光重合して得られる内部の配向構造が制御された高分子フィルム（光学異方体）が開示されている。該公報に記載の方法では、重合性液晶組成物を1枚の基板に担持させるか、又は2枚の基板に挟持させた後、光重合を行ない光学異方体を製造している。1枚の基板を用いる前者の製造方法の方が、2枚の基板を用いる後者の製造方法よりも製造コストを低くすることができるが、1枚の基板を用いる前者の製造方法は、2枚の基板を用いる後者の製造方法と比較して、光学異方体の膜厚制御が難しく、光学異方体の表面の平滑性が低下したり、膜厚むらが生じ易いという問題点があった。

【0007】この問題点を解決するため、特開平8-231958号公報には、界面活性剤を含有する重合性液晶組成物が開示されている。該公報に記載の方法では、重合性液晶組成物に界面活性剤を含有することにより、膜厚むらの発生を低減させている。しかしながら、界面活性剤は塗布性を向上させることができる反面、液晶の配向性に影響を与えるという問題点を有していた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、重合性液晶組成物を光重合させて製造する光学異方体を製造する際に、光学異方体の表面の平滑性と光学特性の均一性を同時に改善することができる重合性液晶組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するために、【I】重合性液晶及びレベリング剤を含有することを特徴とする重合性液晶組成物、

【0010】【II】レベリング剤がフッ素化アルキル基を有する（メタ）アクリレート単量体（A）及びシリコン鎖を有するエチレン性不飽和単量体（B）を含有する重合性組成物からなるフッ素系共重合体である上記【I】記載の重合性液晶組成物、

【0011】【III】レベリング剤がフッ素化アルキル基を有する（メタ）アクリレート単量体（A）、シリコン鎖を有するエチレン性不飽和単量体（B）及びポリオキシアルキレン基を有する（メタ）アクリレート単量体（C）を含有する重合性組成物からなるフッ素系共重合体である上記【I】記載の重合性液晶組成物、

【0012】【IV】レベリング剤がフッ素化アルキル基を有する（メタ）アクリレート単量体（A）、シリコン鎖を有するエチレン性不飽和単量体（B）及び共重合モノマーとして側鎖に炭素原子数6以上のアルキル基を有する（メタ）アクリレート単量体（D）を含有する重合性組成物からなるフッ素系共重合体である上記

【I】記載の重合性液晶組成物、

【0013】【V】レベリング剤がフッ素化アルキル基を有する（メタ）アクリレート単量体（A）、シリコン鎖を有するエチレン性不飽和単量体（B）、ポリオキシアルキレン基を有する（メタ）アクリレート単量体（C）及び共重合モノマーとして側鎖に炭素原子数6以上のアルキル基を有する（メタ）アクリレート単量体（D）を含有する重合性組成物からなるフッ素系共重合体である上記【I】記載の重合性液晶組成物、

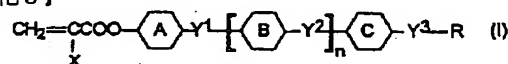
【0014】【VI】重合性液晶が重合性低分子棒状液晶から構成される上記【I】～【V】のいずれかに記載の重合性液晶組成物、

【0015】【VII】重合性低分子棒状液晶が、1分子中に少なくとも2つの6員環を有する液晶性骨格と、1分子中に1つのアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを含有する上記【VI】記載の重合性液晶組成物、

【0016】【VIII】アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルが、一般式（I）

【0017】

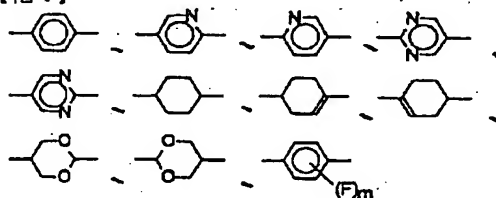
【化3】



【0018】（式中、Xは水素原子又はメチル基を表わし、6員環A、B及びCはそれぞれ独立的に、

【0019】

【化4】



【0020】を表わし、nは0又は1の整数を表わし、mは1から4の整数を表わし、Y¹及びY²はそれぞれ独立的に、単結合、-CH₂CH₂-, -CH₂O-, -OCH₂-, -COO-, -OCO-, -C≡C-, -CH=CH-, -CF=CF-, -(CH₂)₄-, -CH₂CH₂CH₂O-, -OCH₂CH₂CH₂-, -CH₂=CHCH₂CH₂-又は-CH₂CH₂CH=CH-を表わし、Y³は単結合、-COO-, -OCO-を表わし、Rは水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素原子数1~20のアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基又はアルケニルオキシ基を表わす。）で表わされる化合物である上記【VII】記載の重合性液晶組成物及び

【0021】【IX】上記【I】～【VIII】のいずれかに記載の重合性液晶組成物からなる光学異方体を提供する。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明で使用する重合性液晶は、通常、この技術分野において、液晶骨格と認められる骨

格と、重合性官能基を分子内に有する重合性の液晶化合物である。液晶は、その骨格の構造により、棒状液晶と面状液晶とに大別されるが、棒状液晶の場合、液晶骨格は、1分子中に少なくとも2以上の6員環を有するが、1分子中に2個又は3個の6員環を有するものが特に好ましい。面状液晶骨格としては、例えば、ディスコティック液晶骨格などが挙げられる。

【0023】重合性官能基としては、例えば、(メタ)アクリロイルオキシ基、エポキシ基、ビニルエーテル基、シンナモイル基、ビニル基等を挙げられるが、これらの中でも、光重合特性に優れていることから、アクリロイルオキシ基が特に好ましい。また、1分子中に複数の重合性官能基を有する多官能の重合性液晶化合物の場合には、重合性官能基の種類が異なっても良い。例えば、1分子中に2つの重合性官能基を有する2官能性の重合性液晶化合物の場合、一方の重合性官能基がアクリロイルオキシ基であって、他方の重合性官能基がメタアクリロイルオキシ基であっても良い。

【0024】重合性のディスコティック液晶の場合、重合性官能基の導入後に液晶性を示すものであれば、特に制限はなく、例えば、ベンゼン誘導体、トリフェニレン誘導体、トルキセン誘導体、フタロシアニン誘導体、ボルフィリン誘導体、アントラセン誘導体、アザクラウン誘導体、シクロヘキサン誘導体、 β -ジケトン系金属錯体誘導体、ヘキサエチニルベンゼン誘導体、ジベンゾビレン誘導体、コロネン誘導体、及びフェニルアセチレンマクロサイクロ等が挙げられる。重合性官能基としては、例えば、(メタ)アクリロイルオキシ基、エポキシ基、ビニルエーテル基、シンナモイル基、ビニル基等が挙げられる。

【0025】本発明で使用する重合性液晶は、その液晶相を示す温度には特に制限はないが、製造工程を容易にするために、できるだけ低温、好ましくは50℃以下、より好ましくは室温近くで液晶相を示す材料が有利である。

【0026】液晶相としては、ネマチック相、スメクチック相、コレステリック相、ディスコチック相を発現する重合性液晶が好ましい。また、モノドメイン配向を示す液晶相を有する重合性液晶が好ましい。

【0027】また、本発明で使用する重合性液晶は、重合性低分子棒状液晶から構成されることが好ましい。

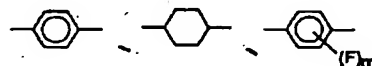
【0028】重合性低分子棒状液晶の中でも、1分子中に少なくとも2つの6員環を有する液晶性骨格と、1分子中に1つのアクリロイルオキシ基又はメタクリロイル基とを有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルが好ましい。これらの重合性液晶化合物を含有する重合性液晶は、室温付近で液晶相を発現させることができるため、製造工程中において意図しない熱重合の誘起を避け、均一な配向状態の固定化が可能となる。

【0029】重合性低分子棒状液晶としては、例えば、前記一般式(I)で表わされる化合物が好ましい。

【0030】前記一般式(I)において、6員環A、B、及びCがそれぞれ独立的に

【0031】

【化5】



【0032】で表わされる群から選ばれる環であり、mが1又は2であり、Y¹及びY²がそれぞれ独立的に、単結合又は-C≡C-であり、Rがハロゲン原子、シアノ基、炭素原子数1~20のアルキル基、アルコキシル基又はアルケニル基である化合物が特に好ましい。

【0033】以下に、本発明の製造方法で使用する重合性液晶に含まれる重合性液晶化合物の代表的なものの化学構造式と相転移温度を示すが、本発明で使用する事ができる重合性液晶化合物は、これらの化合物に限定されるものではない。

【0034】

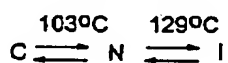
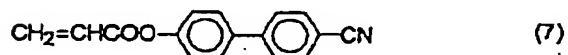
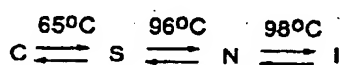
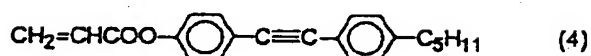
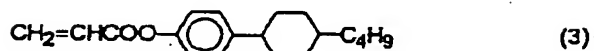
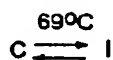
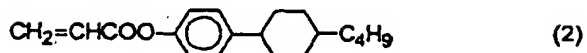
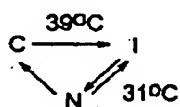
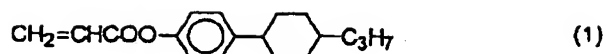
【化6】

(5)

特開平11-148080

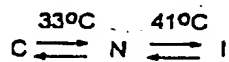
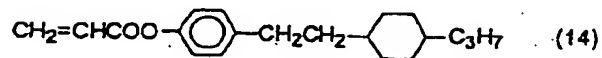
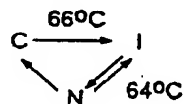
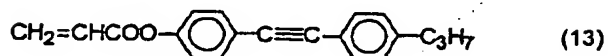
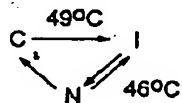
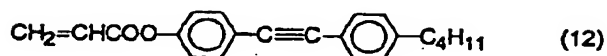
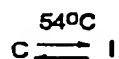
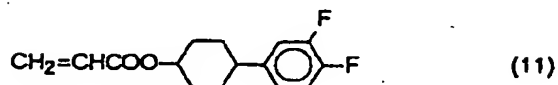
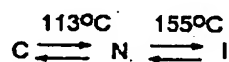
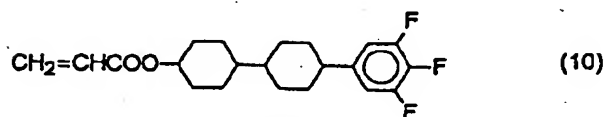
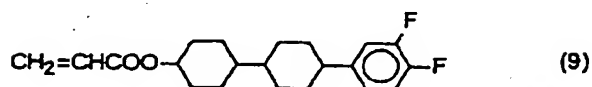
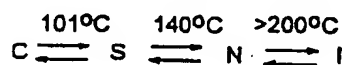
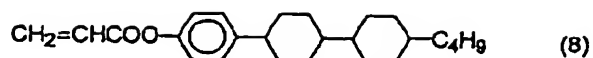
7

8



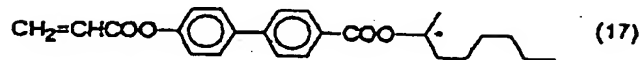
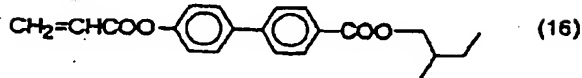
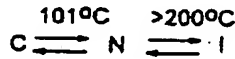
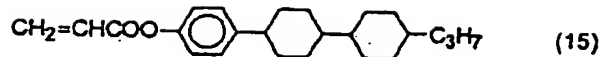
【0035】

【化7】

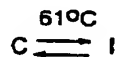
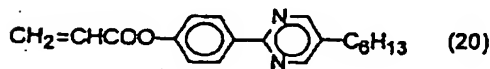
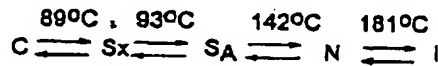
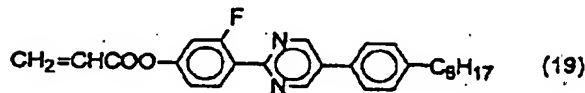
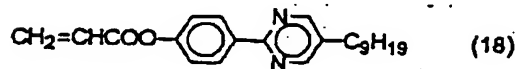


11

12



室温で等方性液体



【0037】(式中、シクロヘキサン環はトランスシクロヘキサン環を表わし、また相転移温度におけるCは結晶相、Nはネマチック相、Sはスメクチック相、Iは等方性液体相をそれぞれ表わし、数字は相転移温度を表わす。)

【0038】重合性液晶化合物は、単独で用いても、2種以上の化合物を混合して用いてもよい。重合性液晶化合物は混合することにより、室温付近で液晶相を示す重合性液晶組成物を調製することができることから、混合することが好ましい。

【0039】本発明で使用するレベリング剤は、フッ素系、シリコン系、アクリレート系等いずれの構造を有しても良いが、(1)フッ素化アルキル基を有する(メタ)アクリレート単量体(A)及びシリコン鎖を有するエチレン性不飽和単量体(B)を含有する重合性組成物からなるフッ素系共重合体が好ましく、

【0040】(2)フッ素化アルキル基を有する(メ

タ)アクリレート単量体(A)、シリコン鎖を有するエチレン性不飽和単量体(B)及びポリオキシアルキレン基を有する(メタ)アクリレート単量体(C)を含有する重合性組成物からなるフッ素系共重合体及び(3)フッ素化アルキル基を有する(メタ)アクリレート単量体(A)、シリコン鎖を有するエチレン性不飽和単量体(B)及び共重合モノマーとして側鎖に炭素原子数6以上のアルキル基を有する(メタ)アクリレート単量体(D)を含有する重合性組成物からなるフッ素系共重合体が特に好ましく、

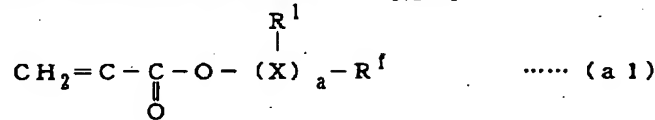
【0041】(4)フッ素化アルキル基を有する(メタ)アクリレート単量体(A)、シリコン鎖を有するエチレン性不飽和単量体(B)、ポリオキシアルキレン基を有する(メタ)アクリレート単量体(C)及び共重合モノマーとして側鎖に炭素原子数6以上のアルキル基を有する(メタ)アクリレート単量体(D)を含有する重合性組成物からなるフッ素系共重合体が更に好ましい。

40

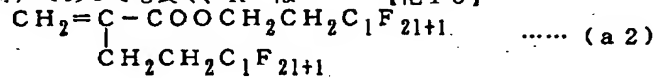
50

【0042】なお、本明細書においては、特に、「(メタ) アクリレート」とは、メタクリレート、アクリレート、フルオロアクリレート、塩素化アクリレートを総称するものとする。

【0043】フッ素系重合体中のフッ素化アルキル基を有する(メタ) アクリレート単量体(A)は、重合性液晶組成物の塗布性及び光学特性向上のための必須の単量

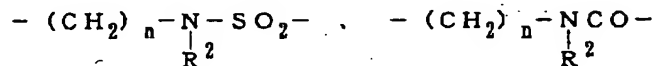
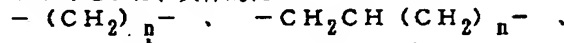


【0046】(式中、 R^f は炭素原子数1~20のパーフロアルキル基又は部分フッ素化アルキル基を表わし、これらのアルキル基は直鎖状又は分岐状であっても良く、また、主鎖中に酸素原子が介入したもの(例えば、 $-(\text{OCFCF}_2)_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 等)であっても良く、 R^f は

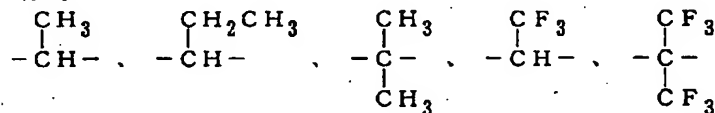


【0048】(式中、 l は1~14の整数を表わす。) で表わされる化合物の如き1分子中に複数個のパーフロアルキル基を有する化合物が挙げられる。

【0049】一般式(a 1)におけるXは、具体的に



【0051】(式中、 n は1~10の整数を表わし、 R^2 はH又は炭素原子数1~6のアルキル基を表わす。) で表わされる連結鎖あるいは式



【0053】で表わされる連結鎖が挙げられる。

【0054】フッ素化アルキル基を有する(メタ) アクリレート単量体(A)中のパーフロアルキル基又は部分フッ素化アルキル基の炭素原子数は、3以上が好ましく、6以上が特に好ましい。

【0055】フッ素化アルキル基を有する(メタ) アクリレート単量体(A)の具体例としては、以下の式(a-1)~(a-56)で表わされる化合物が挙げられる。

【0056】

【化13】

体成分である。

【0044】フッ素化アルキル基を有する(メタ) アクリレート単量体(A)は、公知慣用のものをいずれでも使用することが可能であるが、具体的には下記一般式(a 1)

【0045】

【化9】

H、 CH_3 、Cl又はFを表わし、Xは2価の連結基を表わし、 a は0又は1を表わす。) で表わされる化合物、あるいは一般式(a 2)

【0047】

【化10】

は、一般式

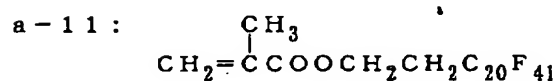
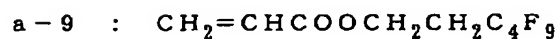
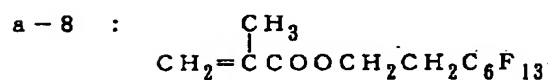
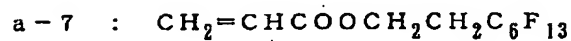
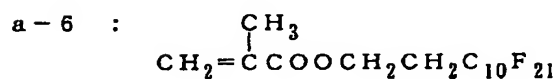
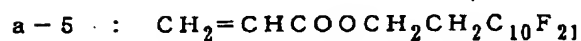
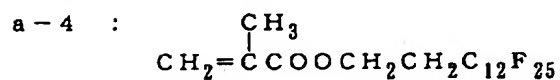
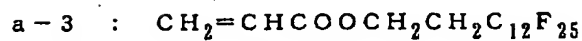
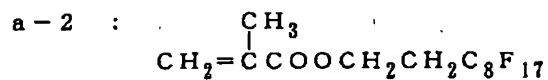
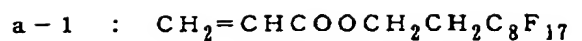
【0050】

【化11】

【0052】

【化12】

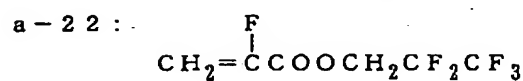
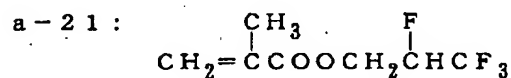
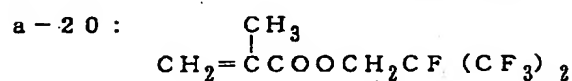
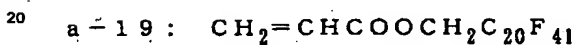
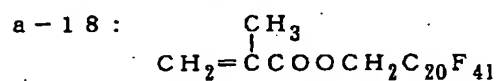
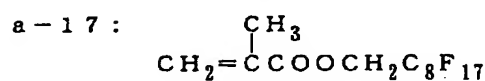
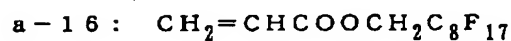
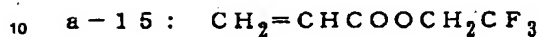
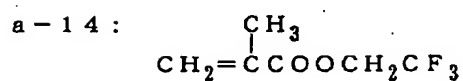
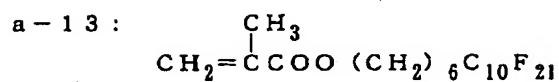
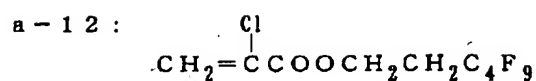
15



[0057]

[化14]

16



30 [0058]

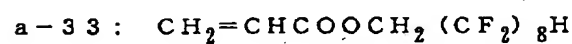
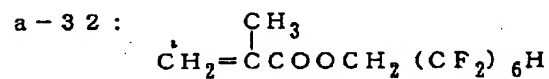
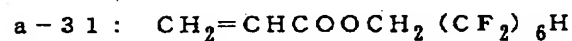
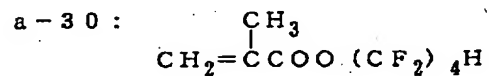
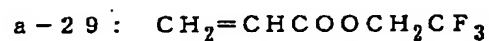
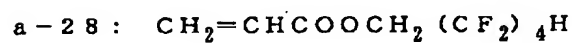
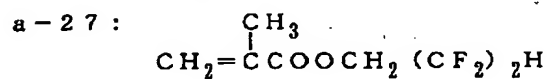
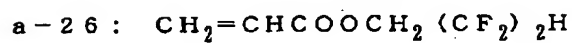
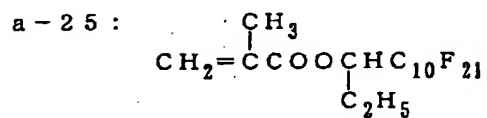
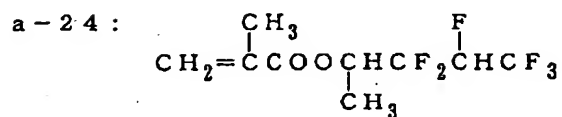
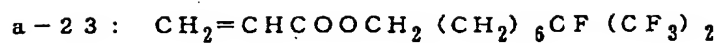
[化15]

40

50

17

18

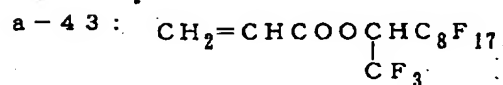
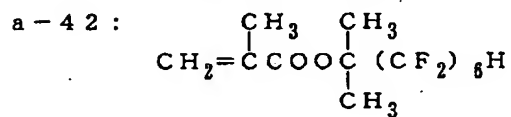
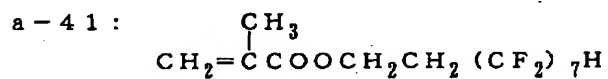
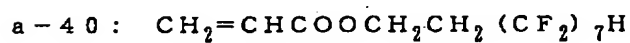
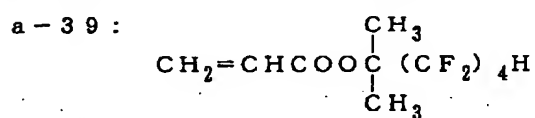
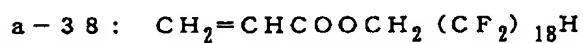
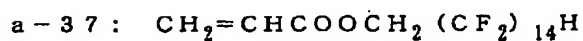
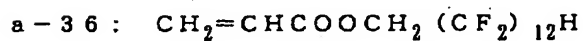
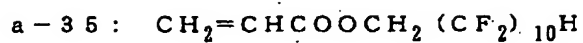
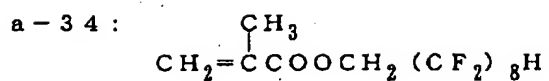


[0059]

30 【化16】

19

20



【化17】

【0060】

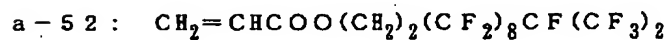
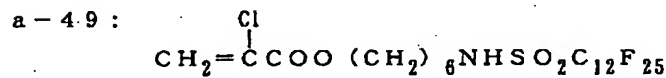
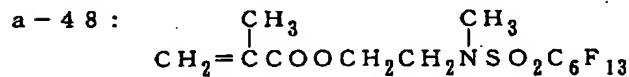
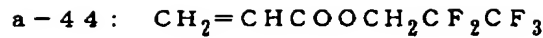
30

40

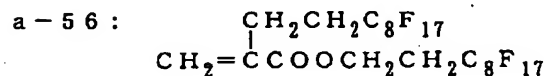
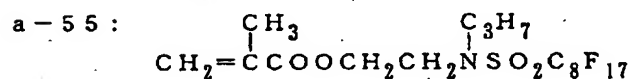
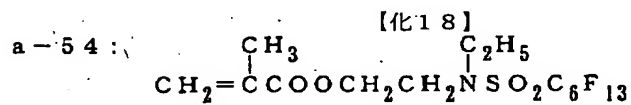
50

21

22



【0061】



【0062】フッ素化アルキル基を有する(メタ)アクリレート単量体(A)は、単独の化合物を使用しても良く、2種類以上の化合物を併用しても良い。

【0063】フッ素系重合体中のシリコン鎖を有するエチレン性不飽和単量体(B)は、重合性液晶組成物の塗布性及び光学特性向上のための必須の単量体成分である。

【0064】シリコン鎖を有するエチレン性不飽和単量体(B)は、ポリシロキサン鎖の片末端あるいは両末端に2価の連結基を介して、ビニル基、アクリロイル基、あるいはメタクリロイル基の如き α 、 β -不飽和基

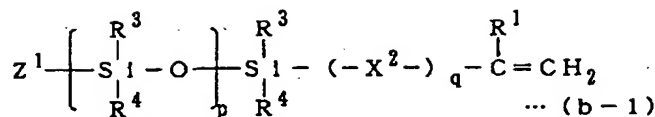
が連結したものである。

【0065】シリコン鎖を有するエチレン性不飽和単量体(B)の α 、 β -不飽和基は、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基のいずれも可能であるが、重合反応性の面から、アクリロイル基又はメタクリロイル基が特に好ましい。

【0066】シリコン鎖を有するエチレン性不飽和単量体(B)の具体例としては、例えば、一般式(b-1)

【0067】

【化19】

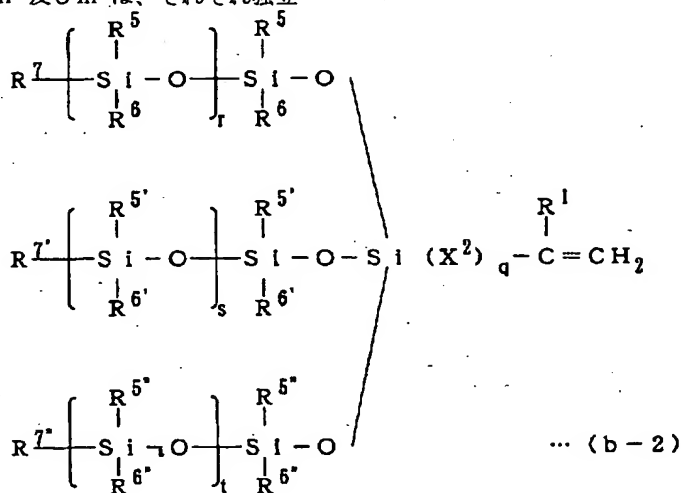


【0068】〔式中、 R^3 及び R^4 は、各々独立的に、炭素原子数1～20のアルキル基又はフェニル基を表わし、また、シロキサン単位毎に同一でも異なってもよい。 p は3～520の整数を表わし、 q は0又は1を表わし、 X^2 は2価の連結基であって、具体的には、一般式 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCO}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{n1}\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCO}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{n1}\text{OCO}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{n1}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{m1}\text{OCO}-$ 又は $-\text{OCCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCO}-$ (式中、 n^1 及び m^1 は、それぞれ独立

的に、2～6の整数を表わす。)で表わされる連結鎖を表わす。 R^1 は前記一般式(a)において定義したものと同一ものを表わし、 Z^1 はメチル基、フェニル基又は一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-(\text{X}^2)_q-$ で表わされる基を表わす。〕で表わされる化合物、又は一般式(b-2)

【0069】

【化20】



【0070】(式中、 R^5 、 $R^{5'}$ 、 $R^{5''}$ 、 R^6 、 $R^{6'}$ 、 $R^{6''}$ 、 R^7 、 $R^{7'}$ 及び $R^{7''}$ は、各々独立的に、炭素原子数1～20のアルキル基又はフェニル基を表わす。 r 、 s 及び t は、各々独立的に、0又は1～200の整数を表わす。 X^2 、 q 及び R^1 は、一般式(b-1)において定義したものと同一ものを表わす。)で表わされる化合物が挙げられる。

【0071】シリコーン鎖を有するエチレン性不飽和単量体(B)のシリコーン鎖部分の分子量は、5,000以下が好ましく、また1,000以下が特に好ましい。

また、シリコーン鎖部分の構造は、上記一般式(b-2)で表わされるような分岐型のものが好ましく、その中でも、上記一般式(b-2)中で、 r 、 s 及び t が0のものが特に好ましい。

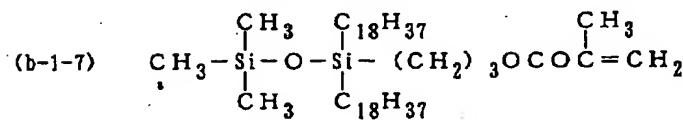
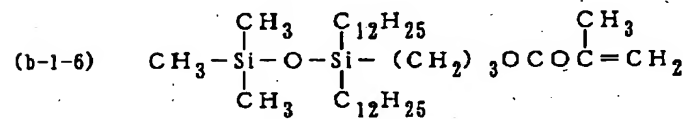
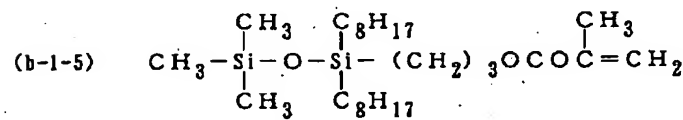
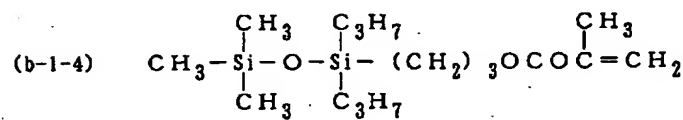
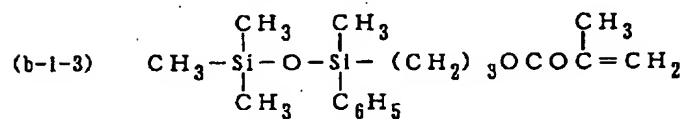
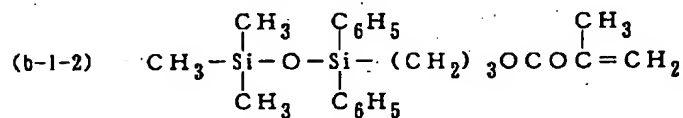
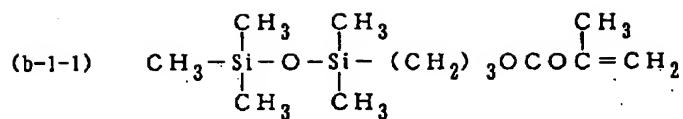
【0072】シリコーン鎖を含有するエチレン性不飽和単量体(B)の具体例としては、以下の式(b-1-1)～(b-3-7)で表わされる化合物が挙げられる。

【0073】

【化21】

25

26



【0074】

【化22】

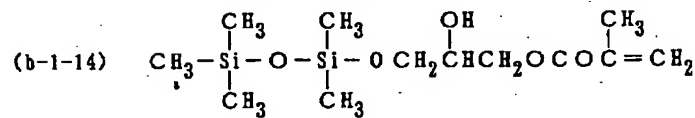
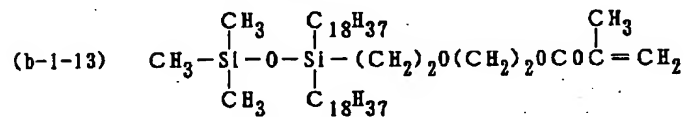
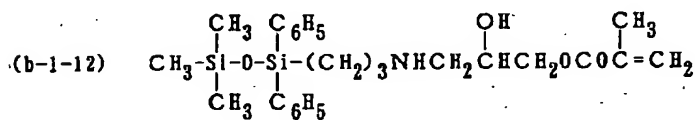
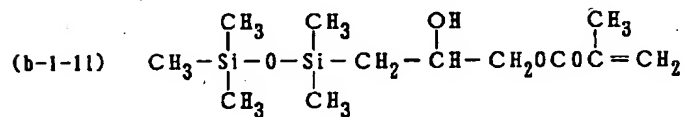
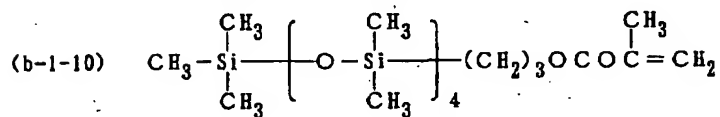
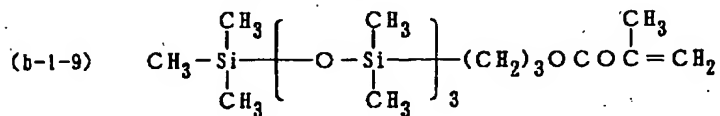
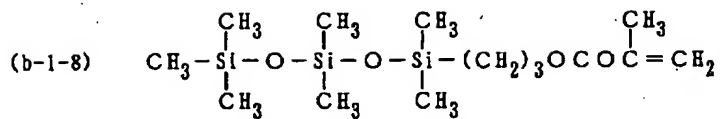
30

40

50

27

28



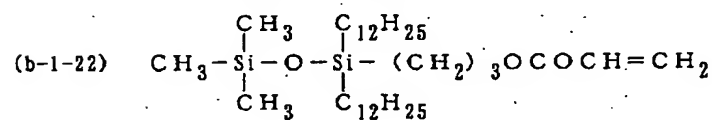
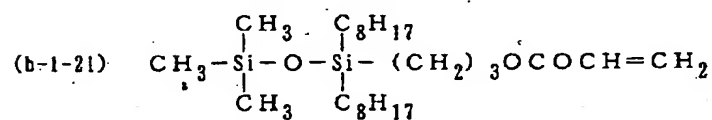
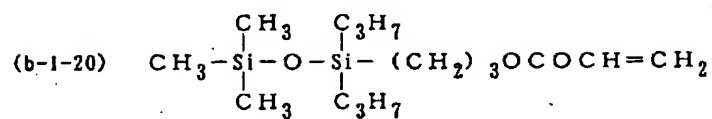
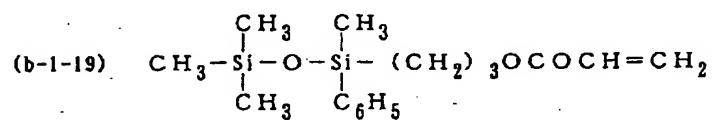
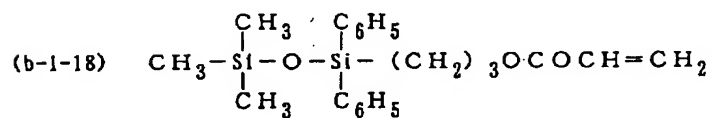
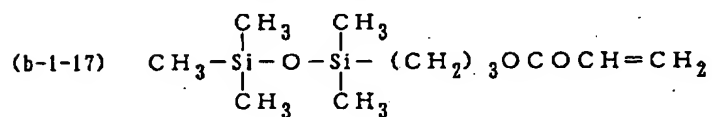
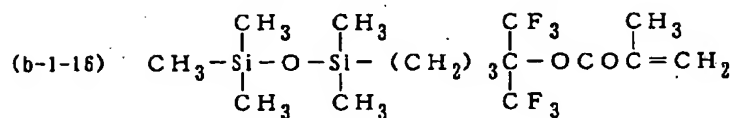
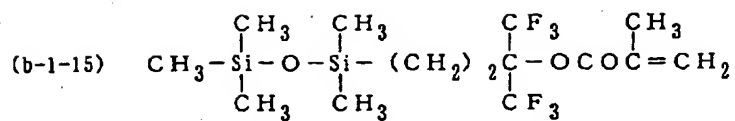
【0075】

【化23】

30

40

50

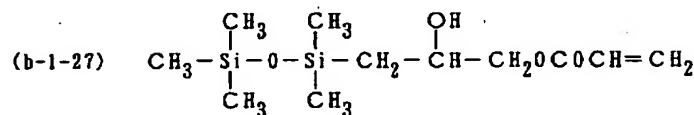
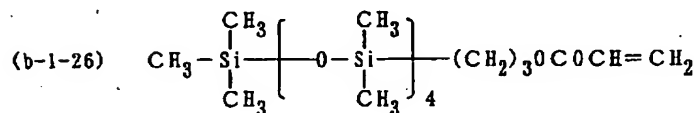
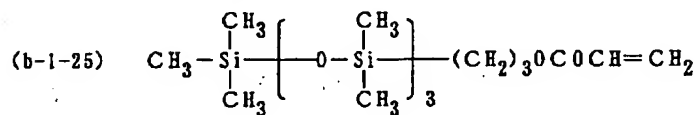
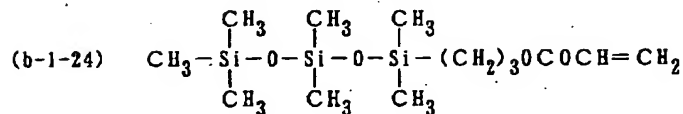
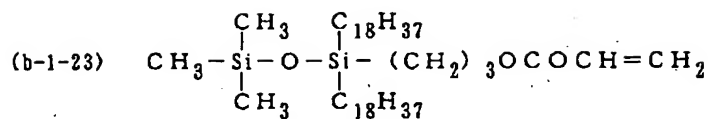


【0076】

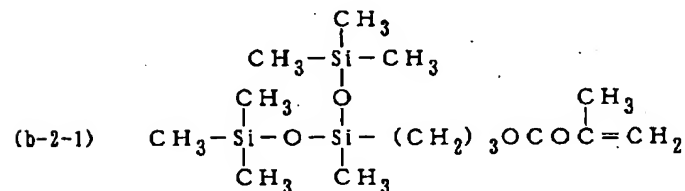
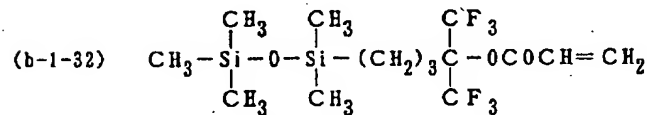
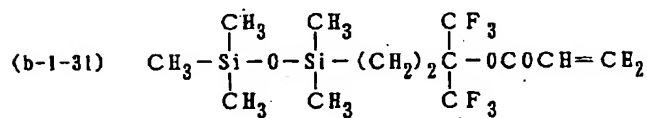
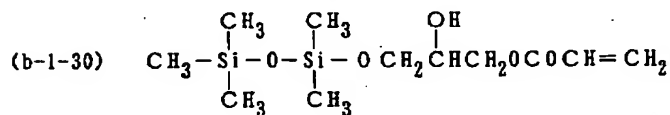
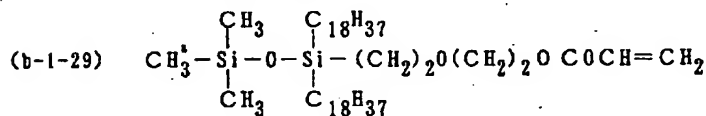
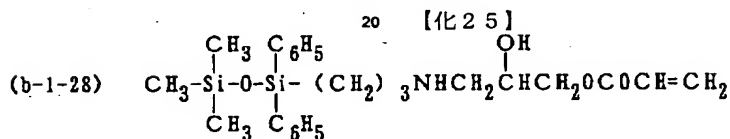
【化24】

31

32



【0077】

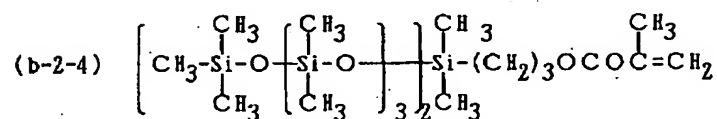
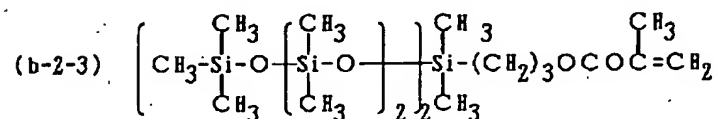
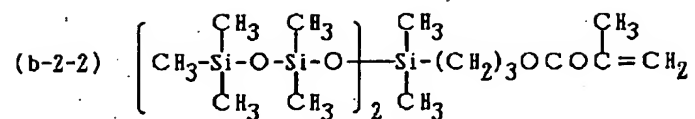


【0078】

【化26】

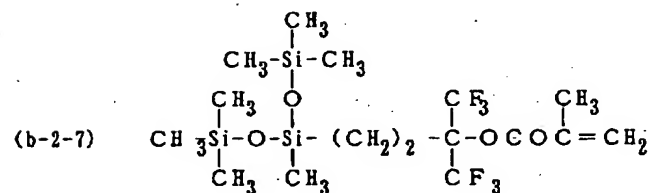
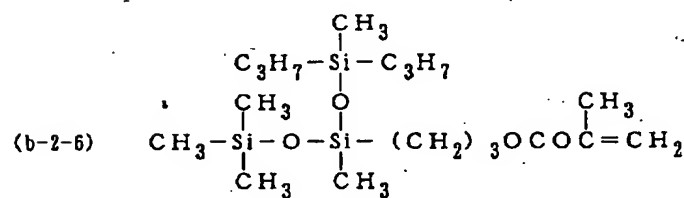
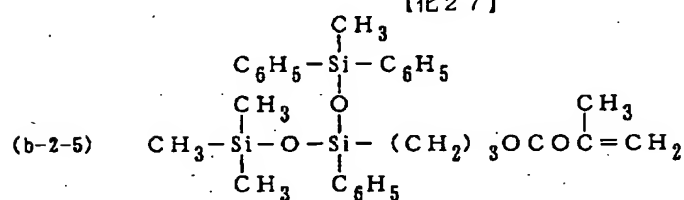
33

34



【0079】

【化27】

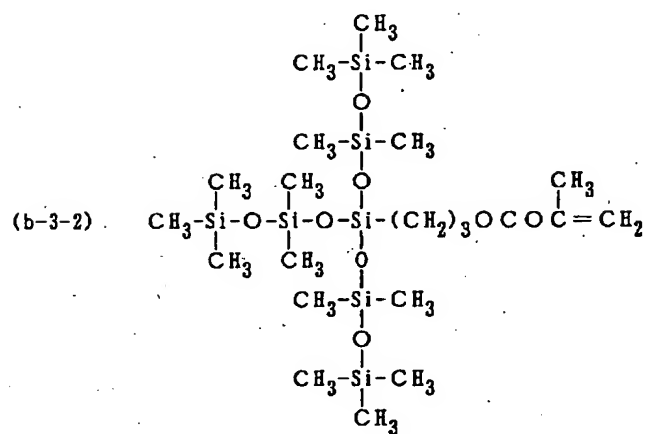
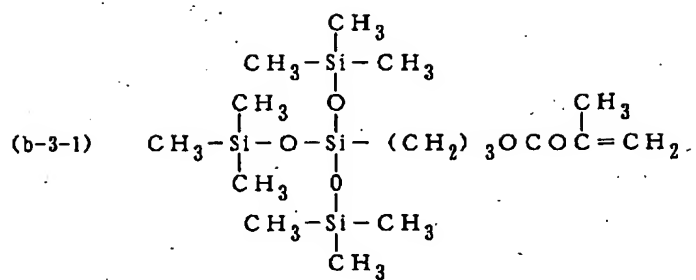


【0080】

【化28】

35

36



【0081】

【化29】

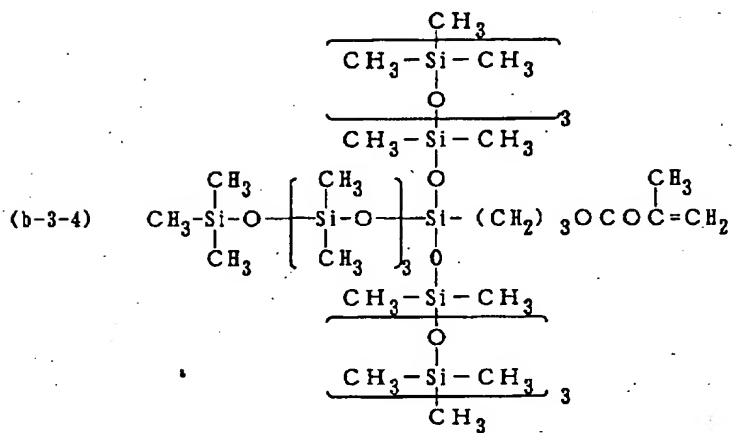
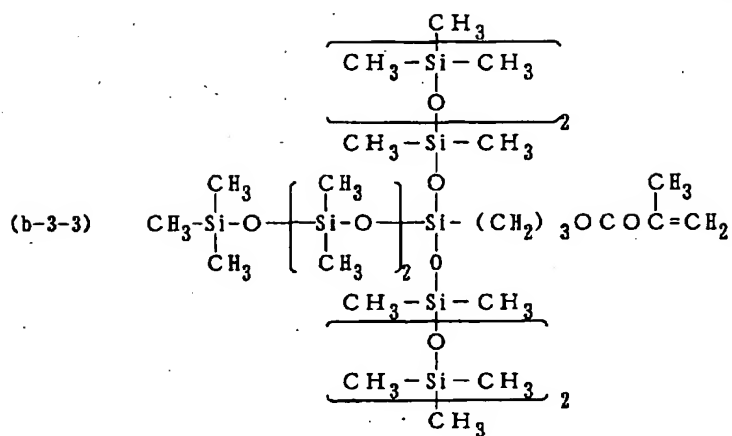
30

40

50

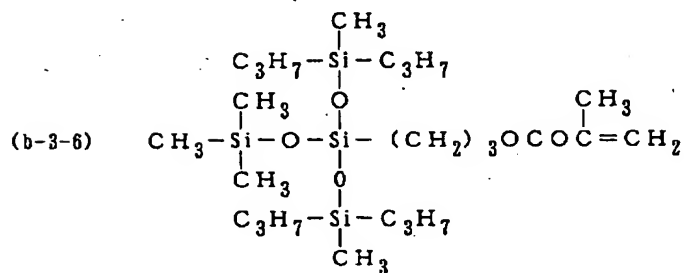
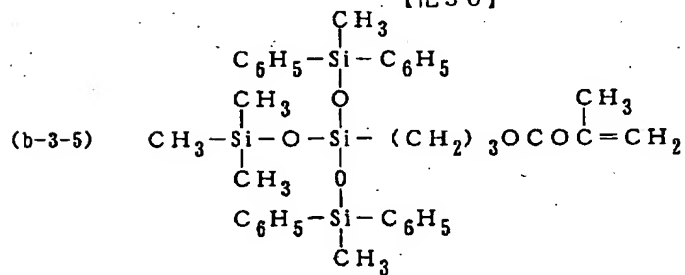
37

38



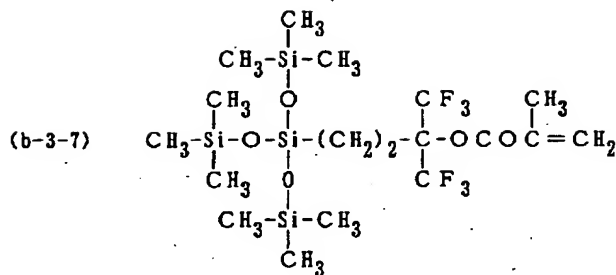
【0082】

【化30】



【0083】

【化31】



【0084】シリコン鎖を有するエチレン性不飽和単量体(B)は、単独の化合物を使用しても良く、2種類以上の化合物を併用しても良い。

【0085】本発明で使用するフッ素系共重合体は、その構成単量体として上記フッ素化アルキル基を有する(メタ)アクリレート単量体(A)及びシリコン鎖を有するエチレン性不飽和単量体(B)に加え、非フッ素且つ非シリコン系エチレン性不飽和単量体を併用したものであっても良い。

【0086】非フッ素且つ非シリコン系エチレン性不飽和単量体としては、例えば、スチレン、核置換スチレン、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、ビニルスルホン酸、酢酸ビニルの如き脂肪酸ビニル；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の一価ないし二価のカルボン酸の如き α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸；(メタ)アクリル酸(以後、この表現はアクリル酸とメタクリル酸の両方を総称するものとする。)のメチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、2-エチルヘキシル、デシル、ドデシル、ステアリルエステルの如きアルキル基の炭素原子数が1~18の(メタ)アクリル酸アルキルエステル；2-ヒドロキシエチルエステル、ヒドロキシプロピルエステル、ヒドロキシブチルエステルの如き(メタ)アクリル酸の炭素原子数1~18のヒドロキシアルキルエステル；ジメチルアミノエチルエステル、ジエチルアミノエチルエステル、ジエチルアミノプロピルエステルの如き(メタ)アクリル酸の炭素原子数1~18のアミノアルキルエステル；メトキシエチルエステル、エトキシエチルエステル、メトキシプロピルエステル、メチルカルビルエステル、エチルカルビルエステル、ブチルカルビルエステルの如き(メタ)アクリル酸の炭素原子数3~18のエーテル酸素含有アルキルエステル；

【0087】ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、ジメチルアダマンチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、重合度1~100のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキシドとブ

ロビレンオキシドとの共重合体等のポリアルキレングリコールのモノ(メタ)アクリル酸エステル又はジ(メタ)アクリル酸エステル、若しくは末端が炭素原子数1~6のアルキル基によってキャップされた重合度1~100のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、そしてエチレンオキシドとプロビレンオキシドとの共重合体等のポリアルキレングリコールのモノ(メタ)アクリル酸エステル、

【0088】メチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテルの如きアルキル炭素原子数が1~18のアルキルビニルエーテル；グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレートの如き(メタ)アクリル酸のグリシジルエステル；サートマー社製のスチレンマクロモノマー4500、新中村化学工業(株)製のNKエステルM-230Gの如きマクロモノマー；2-(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、部分スルホン化スチレン、モノ(アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、モノ(メタクリロキシエチル)アシッドホスフェート等が挙げられる。

【0089】これらの非フッ素且つ非シリコン系エチレン性不飽和単量体の中でも、側鎖にポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、そしてエチレンオキシドとプロビレンオキシドとの共重合体等のポリアルキレングリコールのモノ(メタ)アクリル酸エステル又はジ(メタ)アクリル酸エステル、若しくは末端が炭素原子数1~6のアルキル基によってキャップされた重合度1~100の、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、そしてエチレンオキシドとプロビレンオキシドとの共重合体等のポリアルキレングリコールのモノ(メタ)アクリル酸エステルの如きポリオキシアルキレン基を側鎖に有する(メタ)アクリレート単量体(C)；炭素原子数6以上のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルの如き炭素原子数6以上のアルキル基を側鎖に有する(メタ)アクリレート単量体(D)が好ましい。

【0090】フッ素化アルキル基(メタ)アクリレート単量体(A)及びシリコン鎖を有するエチレン性不飽和単量体(B)と、更に必要に応じて、非フッ素且つ非シリコン系エチレン性不飽和単量体とを共重合させるフッ素系重合体の製造方法には何ら制限はなく、公知の

方法、即ち、ラジカル重合法、カチオン重合法、アニオン重合法等の重合機構に基づき、溶液重合法、塊状重合法、更にエマルジョン重合法等によって製造できるが、特にラジカル重合法が簡便であり、工業的に好ましい。

【0091】この場合、重合開始剤は、公知のものを使用することができ、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ジアシル等の過酸化化合物、アゾビスイソブチロニトリル、フェニルアゾトリフェニルメタン等のアゾ化合物、トリアセチルアセトナト マンガン等の金属キレート化合物等が挙げられる。また、重合反応には、必要に応じて、ラウリルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、エチルチオグリコール酸、オクチルチオグリコール酸、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等の如きカップリング基を有するチオール化合物等の連鎖移動剤を重合開始剤と併用することができる。

【0092】また光増感剤や光開始剤の存在下での光重合あるいは放射線や熱をエネルギー源とする重合によっても本発明に係るフッ素系のランダムもしくはブロック共重合体を得ることができる。

【0093】重合は、溶剤の存在下又は非存在下のいずれでも実施できるが、作業性の点から溶剤存在下に実施する方が好ましい。溶剤としては、例えば、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、isobutanol、tert-butanolの如きアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンの如きケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルの如きエステル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドの如き極性溶剤；1,1,1-トリクロロエタン、クロロホルムの如きハロゲン系溶剤；テトラヒドロフラン、ジオキサンの如きエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレンの如き芳香族類；パーフロロオクタン、パーフロロトリ-n-ブチルアミンの如きフッ素化イナートリキッド類等が挙げられる。

【0094】フッ素化アルキル基を有する(メタ)アクリレート単量体(A)とシリコン鎖を有するエチレン性不飽和単量体(B)との共重合比率は、重量比で、100:1~1:100の範囲が好ましく、40:1~1:40の範囲が特に好ましい。また、フッ素化アルキル基を有する(メタ)アクリレート単量体(A)とシリコン鎖を有するエチレン性不飽和単量体(B)に、非フッ素且つ非シリコン系エチレン性不飽和単量体を導入する場合、フッ素化アルキル基を有する(メタ)アクリレート単量体(A)とシリコン鎖を有するエチレン性不飽和単量体(B)との合計重量に対し、1,000倍以下が好ましく、100倍以下が特に好ましい。

【0095】本発明で使用するフッ素系重合体の分子量は、数平均分子量(Mn)で、1,000~2,000,000の範囲が好ましく、1,000~500,000の範囲が特に好ましい。

【0096】本発明の重合性液晶組成物中のレベリング

剤の割合は、基板に塗布する際の必要膜厚、塗布条件、或いは使用する基板等により、適宜調整が可能であるが、通常、0.0001~5重量%の範囲が好ましく、0.001~1重量%の範囲が特に好ましい。

【0097】また、本発明で使用する重合性液晶組成物には、重合性官能基を有していない液晶化合物を、重合性液晶組成物中の総量が10重量%を超えない範囲で添加することもできる。

【0098】そのような重合性官能基を有していない液晶化合物としては、ネマチック液晶化合物、スメクチック液晶化合物、コレステリック液晶化合物等の通常この技術分野で液晶と認識されるものであれば、特に制限なく用いることができる。重合性官能基を有していない液晶化合物の添加量が増加するに従って、重合性液晶組成物を光重合して得られる光学異方体の機械的強度が低下する傾向にあるので、添加量を適宜調整する必要がある。

【0099】また、本発明で使用する重合性液晶組成物には、液晶性を示さない重合性の化合物を添加することもできる。このような化合物としては、通常、この技術分野において、高分子形成性モノマーあるいは高分子形成性オリゴマーとして認識されるものであれば特に制限はないが、これらの中でもアクリレート化合物が特に好ましい。

【0100】また、本発明で使用する重合性液晶組成物には、その重合反応性を向上させることを目的として、光重合開始剤や光重合開始助剤を添加することもできる。

【0101】光重合開始剤としては、例えば、公知のベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類、ベンジルケタール類等を挙げられる。光重合開始剤を併用する場合の添加量は、重合性液晶の総量の10重量%以下の範囲が好ましく、5重量%以下の範囲が特に好ましい。

【0102】光重合開始助剤としては、例えば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、n-ブチルアミン、n-メチルジエタノールアミン等の脂肪族アミンや、ミヒラーケトン、4,4'-ジエチルアミンフェノン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル等の芳香族アミン等が挙げられる。

【0103】さらに、本発明で使用する重合性液晶組成物には、その保存安定性を向上させるために、例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノアルキルエーテル類等のハイドロキノン誘導体、第三ブチルカテコール、ピロガロール、チオフェノール化合物、ニトロ化合物、β-ナフチルアミン化合物、β-ナフトール化合物等の既知の熱安定剤及び酸化防止剤を添加することもできる。熱安定剤あるいは酸化防止剤を併用する場合の添加量は、重合性液晶組成物の総量の1重量%以下の範囲が

好ましい。

【0104】さらにまた、本発明の重合性液晶組成物には、光学異方体に2色性を付与するために、2色性色素を添加することもできる。

【0105】二色性色素には、アゾ系、アゾキシ系、アントラキノ系、ペリレン系等があり、これらの色素を単独又は混合して用いることができる。そのような二色性色素としては、例えば、「LSY-116」、「LSR-401」、「LSR-406」、「LSR-426」、「LSB-278」、「LSB-350」（以上、三菱化学株式会社製）、「SI-209」、「M-710」、「M-361」、「M-86」、「M-618」、「SI-252」、「M-777」、「M-370」、「M-137」、「M-141」、「M-438」、「M-412」、「M-34」、「M-430」、「M-406」、「S-301」、「S-304」、「M-676」（以上、三井東圧株式会社製）を挙げられる。

【0106】これらの2色性色素の併用する場合の添加量は、製造する光学異方体の用途により異なるが、重合性液晶組成物の総量の0.1～10重量%の範囲が好ましく、0.2～2重量%の範囲が特に好ましい。

【0107】更に、本発明の重合性液晶組成物には、螺旋構造を有する光学異方体を得る目的で、光学活性化化合物を添加することもできる。そのような目的で使用する光学活性化化合物は、それ自体が液晶性を示しても示さなくても良い。また、重合性官能基を有していても、有していなくてもよい。また、螺旋構造を有する光学異方体のねじれの向きは、使用する目的によって適宜選択することができる。

【0108】そのような光学活性化化合物としては、例えば、光学活性基としてコレステリル基を有するペラルゴン酸コレステロール、ステアリン酸コレステロール、光学活性基として2-メチルブチル基を有するビー・ディー・エイチ社（BDH社；イギリス国）製の「CB-15」、「C-15」、メルク社（ドイツ国）製の「S1082」、チッソ社製の「CM-19」、「CM-20」、「CM」；光学活性基として1-メチルヘブチル基を有するメルク社製の「S-811」、「CM-21」、「CM-22」等を挙げることができる。この光学活性化化合物を併用する場合の添加量は、製造される光学異方体の用途により適宜調整するのが好ましい。

【0109】次に、本発明の重合性液晶組成物からなる光学異方体の製造方法について説明する。

【0110】本発明の重合性液晶組成物を基板に塗布し、一定方向に配向させた後、電子線又は紫外線等のエネルギー線の照射によって光重合を行い、高分子化することで配向を固定化して光学異方体を製造することができる。

【0111】基板への塗布は、本発明の重合性液晶組成

物をそのまま塗布しても又は溶媒に溶解した塗布液を用いて塗布しても良い。

【0112】そのような目的で使用する溶媒は、公知慣用のものを使用することができるが、人体への安全性の観点から、より安全性の高い溶媒を用いることが好ましい。溶媒は単独で使用しても或いは2種類以上を組み合わせ使用しても良い。溶媒の配合割合は重合性組成物を基板に塗布する際の必要膜厚、塗布条件、重合後の膜厚等必要に応じて適宜調整が可能である。

【0113】溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘプタノン、2-ヘプタノン、メチルイソブチルケトン、ブチロラクトン等のケトン類；メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、iso-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、ペンタノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール等のアルコール類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル等のアルコールエーテル類；蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸ブチル、酪酸プロピル等のエステル類；2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル、2-オキシプロピオン酸ブチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸ブチル等のモノカルボン酸エステル類；セロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のセロソルブエステル類；

【0114】プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコール類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル等のジエチレングリコール類；トリクロロエチレン、フロン溶剤、ハイドロ・クロロ・フルオロ・カーボン（Hydro

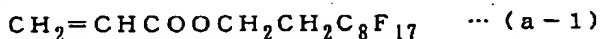
Chloro Fluoro Carbon ; H C F C)、ハイドロ・フルオロ・カーボン (Hydro Fluoro Carbon ; H F C) 等のハロゲン化炭化水素類；パーフロオクタン等の完全フッ素化溶剤類；トルエン、キシレン等の芳香族類、ジメチルアセチアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の極性溶剤等が挙げられる。

【0115】上述した溶媒は、単独で使用しても、2種類以上を組み合わせ使用しても良い。

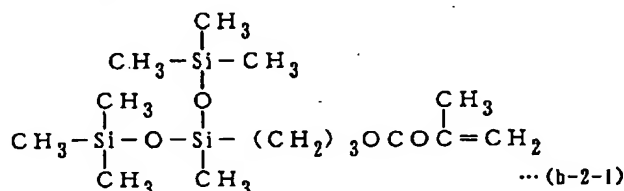
【0116】重合性液晶組成物を基板に塗布する方法には、公知慣用の塗布方法を用いることができるが、例えば、ワイヤーバーコーティング、スピンコーティング、ロールコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング、ブレードコーティング、カーテンコーティング、ダイコーティング、印刷コーティング、浸漬引き上げ法等が挙げられる。

【0117】重合性液晶組成物の一定方向への配向は、重合性液晶組成物を塗布する基板として、例えば、基板表面を布等でラビング処理したものや、あるいは基板表面への Si O₂ を斜方蒸着したものを用いれば達成することができる。また、このような配向処理を施していない基板を用いる場合には、電場又は磁場を利用する方法を挙げることができる。これらの配向手段は単独で用いても、また組み合わせ用いてもよい。その中でも、基板表面を布等でラビング処理した基板を用いる方法は、その簡便性から特に好ましい。

【0118】基板は、有機材料、無機材料を問わずに用いることができる。基板に用いることができる有機材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリアリレート、ポリスルホン、セルロース、ポリエーテルエーテルケトンなどが挙げられる。また、基板に用いることができる無機材料としては、例えば、シリコン、ガラス等を挙げられる。



【0126】で表わされるフッ素化アルキル基を有する (メタ) アクリレート単量体 18 重量部、式 (b-2-1)



【0128】で表わされるシリコン鎖を有するエチレン性不飽和単量体 (一般式 (b-1) において、r = s = t = 0 の化合物) 12 重量部、分子量 400 のエチレ

【0119】また、偏光フィルムを基板として用いると、偏光フィルムに直接光学異方体を作り込むことが可能であり、このようにして得られる光学異方体は、楕円偏光フィルムとして、液晶ディスプレイの構成部品として好適に用いることができる。

【0120】これらの基板を布等でラビングすることによって適当な配向性を得られないときは、公知の方法に従ってポリイミド薄膜又はポリビニルアルコール薄膜等の有機薄膜を基板表面に形成し、これを布等でラビングしてもよい。また通常の TN 又は STN セルで使用されているようなプレチルト角を与えるポリイミド薄膜を積極的に用いることは、光学異方体の内部構造を更に精密に制御できることから特に好ましい。また、ラビングの代わりに光配向法を用いることもできる。電場によって配向状態を制御する場合には、電極層を有する基板を使用することができ、この場合は電極上に前述のポリイミド薄膜等の有機薄膜を形成することが好ましい。

【0121】重合の方法としては、迅速な重合の進行が望ましいので、紫外線又は電子線等のエネルギー線を前述の基板に照射することによって、光重合させる方法が好ましい。この時の温度は、本発明で使用する重合性液晶組成物の液晶状態が保持される温度でなければならないが、熱重合を避ける意味からできるだけ室温に近い温度で重合させることが好ましい。

【0122】また、このような方法によって作製される光学異方体は、基板から剥離して用いても、また剥離せずに基板に担持させたまま用いることもできる。

【0123】

【実施例】以下、実施例を用いて、本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0124】(実施例 1) 攪拌装置、コンデンサー及び温度計を備えたガラスフラスコに、式 (a-1)

【0125】

【化 3 2】

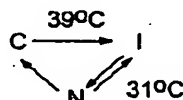
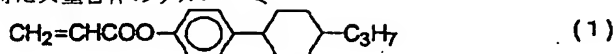
【0127】

【化 3 3】

ンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体を側鎖に有するモノメタクリレート化合物 53 重量部、テトラエチレングリコールの両末端がメタクリレート化された化

合物4重量部、メチルメタクリレート8重量部及びイソプロピルアルコール350重量部を仕込み、窒素ガス気流中、還流下で、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル1重量部と、連載移動剤としてラウリルメルカブタン5重量部を添加した後、7時間加熱還流させて重合させた。

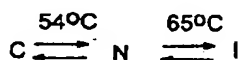
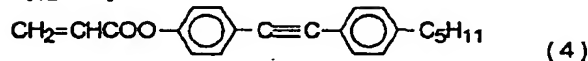
【0129】このようにして得た共重合体のゲルパーミ



【0132】で表わされる化合物50重量部及び式(4)

【0133】

【化35】



【0134】で表わされる化合物50重量部を混合、溶解して重合性液晶組成物(A)を調製した。この重合性液晶組成物は室温でネマチック相を示し、ネマチック相から等方性液体相への相転移温度は46℃であった。また、25℃における n_e (異常光屈折率)は1.66であり、 n_o (常光屈折率)は1.51であった。

【0135】この重合性液晶組成物(A)に、フッ素系共重合体(1)を500ppm添加した重合性液晶組成物80重量部、光重合開始剤「イルガキュア(Iruga-cure)-651」(チバガイギー社製)1重量部及び酢酸エチル20重量部から成る塗布溶液(A)を得た。

【0136】厚さ1mm、大きさ100mm×100mmの透明ガラス基板に、ポリイミド配向剤「AL-1254」(日本合成ゴム社製)を毎分2000回転の回転速度でスピンコートした後、150℃で1時間乾燥させることにより、ガラス基板上にポリイミド薄膜を形成した。このポリイミド薄膜をラビングマシン「RM-50」(イーエッチシー社製)を用いてラビングすることによりポリイミド配向膜とした。

【0137】このようにして作製したポリイミド配向膜付きガラス基板に、塗布溶液(A)をスピンコーターを用いて室温にて塗布した。スピンコーターの回転速度は100rpm5秒、250rpm5秒、さらに500rpm30秒と徐々に回転数を上昇させた。この重合性液晶組成物を塗布したガラス基板を、室温において30秒乾燥させた後、2枚の偏光フィルムの間において観察したところ、重合性液晶組成物は均一なホモジニアス配向し

エーショングラフによるポリスチレン換算の数平均分子量(M_n)は5,000であった。この共重合体をフッ素系重合体(1)とする。

【0130】式(1)

【0131】

【化34】

ており、モノドメイン配向が得られ、且つ膜厚むらも認められなかった。

【0138】引き続き、この塗布したガラス基板を窒素気流下において、室温で紫外線ランプ(UVP社製、UVGL-25)を用いて160mJ/cm²の光量の紫外線を照射し、重合性液晶組成物を光重合させて光学異方体を作製した。

【0139】このようにして得た光学異方体には、モノドメインで配向方向が均一なホモジニアス配向が固定化されていた。He-Neレーザーを用いてこの光学異方性基板のリタデーションを測定したところ、レーザー光の入射角度が法線方向の場合、リタデーションは920nmであった。デクタク(Dectak)3030表面形状測定器で膜厚を測定したところ、膜厚は12μmであり、さらに、デクタク(Dectak)3030表面形状測定器により塗膜表面のあらさを測定した結果、Raは98nmであった。また、干渉色のむらは観察されなかった。

【0140】さらに、この光学異方性基板をホットプレートを用いて100℃に加熱し、2枚の偏光フィルムの間において観察したところ、重合性液晶組成物は均一なホモジニアス配向しており、また、モノドメイン配向が得られ、耐熱性に優れていることが確認された。

【0141】(実施例2)実施例1において、フッ素系共重合体(1)の添加量を500ppmから1,000ppmに増量した以外は、実施例1と同様にして、光学異方体を作製した。

【0142】このようにして得た光学異方体について、実施例1と同様にして評価した結果、モノドメインで配向方向が均一なホモジニアス配向が固定化されていた。リタデーションは920nmであり、膜厚は、12μmであり、Raは、96nmであった。また、干渉色のむらは観察されなかった。さらに、実施例1と同じ評価方法で耐熱性を評価した結果、耐熱性にも優れていた。

【0143】(比較例1)実施例1において、フッ素系共重合体を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様にして光学異方体を作製した。

【0144】このようにして得た光学異方体について、

実施例1と同様にして評価した結果、モノドメインで配向方向が均一なホモジニアス配向が固定化されていたが、Raは、506nmであり、干渉色のむらが認められた。

【0145】

【発明の効果】本発明の重合性液晶組成物は、基板上に塗布する際のレベリング性が良く、結果として、塗布後

の光重合によって得られる光学異方体の表面平滑性を向上させ、干渉色のむらを低減させることができる。

【0146】従って、本発明の重合性液晶組成物は、液晶表示素子の光学補償板や、偏光プリズム等の光学素子として用いられる光学異方体の材料として非常に有用である。